

**(54) SOLID ELECTRODE COMPOSITION**

(11) 4-306560 (A) (43) 29.10.1992 (19) JP

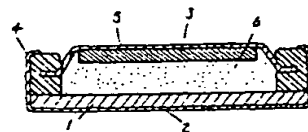
(21) Appl. No. 3-70974 (22) 3.4.1991

(71) MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (72) TADASHI TONOMURA(4)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> H01M4/60, H01M10/40

**PURPOSE:** To enable large current charge and discharge with a solid electrode composition, by a method where the composition contains  $\pi$ -electron conjugated system conductive high polymer powder, a specified copolymer, lithium salt, and propylene and/or ethylene carbonate.

**CONSTITUTION:** Copolymer of acrylonitrile and methyl acrylate or methyl metaacrylate is dissolved in at least either of propylene carbonate dissolved with lithium salt such as lithium iodide and ethylene carbonate, to form a solid electrolyte 6 in a gel state. The electrolyte 6 has high affinity to  $\pi$ -electron conjugated system conductive high polymer powder such as polyaniline, and diffuses the powder into a solid electrode composition 1 uniformly, forming low polarization electrode/electrolyte surface, and acting as bonding agent, to provide the composition 1 with good mechanical strength and workability.

**(54) BATTERY HAVING THREE DIMENSIONAL RAW MATERIAL FOR TEXTURE**

(11) 4-306562 (A) (43) 29.10.1992 (19) JP

(21) Appl. No. 3-94808 (22) 1.4.1991

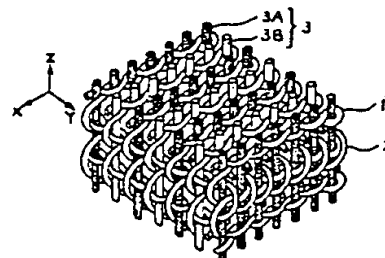
(71) AGENCY OF IND SCIENCE &amp; TECHNOL

(72) KOREHIRO NAGATSUKA(2)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> H01M6/18, H01M2/18, H01M4/06, H01M6/34

**PURPOSE:** To provide a battery raw material capable of arranging a large number of electrodes therein optionally by using a simple means making use of fabric manufacturing technology for three dimensional fabric.

**CONSTITUTION:** In three dimensional fabric obtained by organizing mutually crossing three directional fibrous raw materials, one directional fibrous raw materials 3A and 3B are constituted of battery electrode materials for positive electrodes and negative electrodes oriented in parallel under non-contact conditions, and the other two directional fibrous raw materials 1 and 2 are used as separators.

**(54) MANUFACTURE OF UNIT CELL FOR SOLID ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL**

(11) 4-306563 (A) (43) 29.10.1992 (19) JP

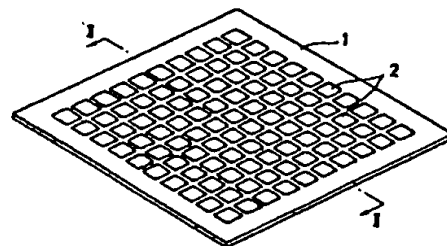
(21) Appl. No. 3-70011 (22) 2.4.1991

(71) MITSUI ENG &amp; SHIPBUILD CO LTD(1) (72) KIYOYUKI MORIMOTO(2)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> H01M8/02, H01M4/86, H01M4/88, H01M8/12

**PURPOSE:** To improve mechanical strength in a solid electrolyte type fuel cell as a whole by maintaining strength of respective members effectively even if comparatively thick electrode films are laminated on solid electrolyte films.

**CONSTITUTION:** A grid shape masking material is loaded on the surface of a solid electrolyte film 1, and slurry as an electrode material is sprayed from above by means of a spray method, and after plural number of electrode films, which are discontinuous and whose central parts are 100-300 $\mu$ m and whose peripheral parts become thin successively, are adhered, it is baked at 1200-1600°C.



(51) Int.Cl.<sup>4</sup>H 0 1 M 4/60  
10/40

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

8222-4K

B 8939-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平3-70974

(22) 出願日

平成3年(1991)4月3日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 外村 正

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 佐藤 佳子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 上町 裕史

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

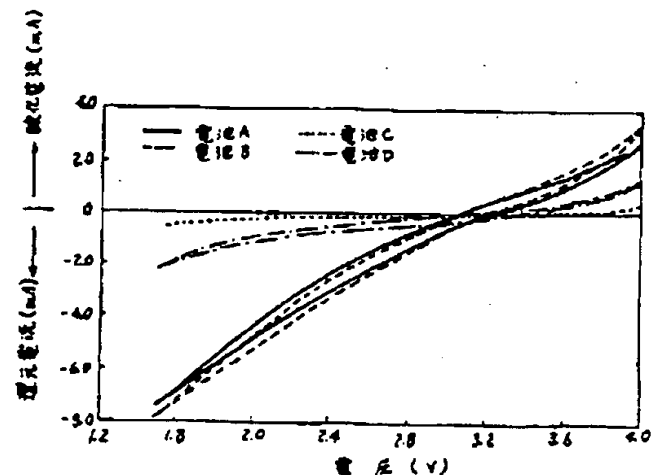
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固形電極組成物

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、固体あるいは固形状のリチウムイオン伝導性電解質を用いるリチウム二次電池等の電気化学素子に用いる固形電極組成物に関する。

【構成】 本発明の固形電極組成物は、 $\pi$ 電子共役系導電性高分子粉末と、リチウム塩を溶解したプロピレンカーボネートおよびエチレンカーボネートの少なくとも一方を主体とする有機溶媒をアクリロニトリルとアクリル酸メチルあるいはメタアクリル酸メチルとの共重合体を用いてゲル状にした固形電解質との複合体である。 $\pi$ 電子共役系導電性高分子粉末と、アクリロニトリルとアクリル酸メチルあるいはメタアクリル酸メチルとの共重合体を用いてリチウム塩を溶解したプロピレンカーボネートおよびエチレンカーボネート溶液の少なくとも一方をゲル状にした固形電解質は、良好な親和性を有しており、固形電極組成物内において、電子とイオン伝導のために有利な経路を提供し、低分極性の電極反応界面を提供する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\pi$ 電子共役系導電性高分子粉末と、アクリロニトリルとアクリル酸メチルまたはメタアクリル酸メチルとの共重合体と、リチウム塩と、プロピレンカーボネートおよびエチレンカーボネートの少なくとも一方を含む固形電極組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は固形電極組成物に関し、特に固体あるいは固形状のリチウムイオン伝導性電解質を用いるリチウム二次電池等の電気化学素子用の固形電極組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 軽量で高エネルギー密度の電池や、大面積のエレクトロクロミック素子、微小電極を用いた生物化学センサー等の電気化学素子が期待できることから、導電性高分子電極が盛んに検討されている。ポリアセチレンは不安定で電極としては実用性に乏しいことから他の $\pi$ 電子共役系導電性高分子が検討され、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ポリチオフェンといった比較的安定な高分子が開発され、これらを正極に用いたリチウム二次電池が開発されるに及んでいる。これらの高分子電極は、専ら電解重合法により膜状に形成され、非プロトン性有機溶媒にリチウム塩を溶解した液体電解質と組み合わせてリチウム二次電池に用いられている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 液体の電解質を用いる場合は、電解質が電解重合膜の内部まで入り込むことができるので分極が大きくなることなく電池反応を良好に行なわせることができるが、固形あるいは固体の電解質を用いて固体状のリチウム二次電池を構成する際には、電極材料と良好な親和性を有する電解質材料が得られず、電解質と電極との接触が不十分で分極が大きくなり、電池から大きな出力電流を取り出すことが困難であった。すなわち、固形電極組成物中において必ずしも良好な電子とイオンのネットワークが形成されず、分極が大きくなる欠点を有していた。

【0004】 本発明は、このような欠点を解決し、固形あるいは固体状であっても大きな電流を取り出すことのできるリチウム二次電池用の固形電極組成物を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 この課題を解決するため本発明の固形電極組成物は、 $\pi$ 電子共役系導電性高分子粉末と、アクリロニトリルとアクリル酸メチルまたはメタアクリル酸メチルとの共重合体と、リチウム塩と、プロピレンカーボネートおよびエチレンカーボネートの少なくとも一方を含有するものである。

## 【0006】

【作用】 この構成により本発明の固形電極組成物は、アクリロニトリルとアクリル酸メチルあるいはメタアクリル酸メチルとの共重合体は、リチウム塩を溶解したプロピレンカーボネートおよびエチレンカーボネートの少なくとも一方に溶解してゲル状の固形電解質を形成する。この固形電解質は導電性高分子粉末にたいし高い親和性を有している。導電性高分子粉末は固形電極組成物内において均一分散され低分極性の電極／電解質界面が形成される。さらに、固形電解質は導電性高分子粉末にたいし結合剤として作用し、固形電極組成物に良好な機械的強度と加工性を与えることとなる。

## 【0007】

【実施例】 以下本発明の一実施例の固形電極組成物について図面を基にして説明する。

【0008】  $\pi$ 電子共役系導電性高分子粉末としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセン等のAg/AgCl電極に対して0～±1.0Vで可逆性の高い酸化還元反応を起こす導電性高分子粉末が有効に用いられる。電解重合、化学重合のいずれの方法により得られたものであってもよい。平均粒子径が0.1～10ミクロン、電導度が $10^{-1}$ S/cmのものが好ましく用いられる。必要に応じて導電材を混合してもよい。この場合の導電材としては、炭素材料が好ましく用いられる。天然黒鉛、人造黒鉛、無定形炭素、繊維状、粉末状、石油ピッチ系、石炭コークス系のいずれも用いることができる。粒子あるいは繊維の大きさは、直径あるいは繊維径が0.01～10ミクロン、繊維長が数 $\mu$ mから数mmまでが好ましい。

【0009】 アクリロニトリルとアクリル酸メチルあるいはメタアクリル酸メチルとの共重合体は、通常の重合法でアクリロニトリルモノマーとアクリル酸メチルあるいはメタアクリル酸メチルとを重合することで得られる。分子量が30,000～100,000のものが好ましく用いられる。アクリロニトリル（以下ANと言う）とアクリル酸メチルあるいはメタアクリル酸メチル（以下MAと言う）との共重合比（AN/MA）は50:1～2:1（モル比）程度が好ましい。

【0010】 リチウム塩としては、沃化リチウム、過塩素酸リチウム、トリフルオロスルホン酸リチウム、ホウフッ化リチウム等が用いられる。

【0011】 本実施例の固形電解質組成物は次のようにして製造される。まず、プロピレンカーボネートおよびエチレンカーボネートの少なくとも一方を主体とする溶媒にリチウム塩を加熱溶解してリチウム塩の溶液を得る。次にこの溶液にアクリロニトリルとアクリル酸メチルあるいはメタアクリル酸メチルとの共重合体の粉末を添加し、150℃～180℃で加熱して粉末を溶解し均一な透明な溶液を得る。アクリロニトリルを添加し溶液を重量で2～3倍に希釈する。希釈した溶液と導電性高分子粉末とを混合し、得られたスラリーをガラス板上に

3

流延する。室温で乾燥後、60℃で1 Torrの減圧下で真空加熱乾燥することで固形電解質組成物が得られる。必要に応じ、スラリー中に $LiI$ 、 $Li_2N-LiI-B_2O_3$ 、 $LiI \cdot H_2O$ 、 $Li-\beta-Al_2O_3$ 等のリチウムイオン伝導性粉末を添加してもよい。

【0012】（実施例1）トリフルオロスルホン酸リチウム3.58g、プロピレンカーボネート10.47g、エチレンカーボネート7.86gを混合し、120℃に加熱して均一溶液を得た。この溶液に、分子量6万のアクリロニトリルとアクリル酸メチル共重合体（AN/M A=10/1、モル比）粉末3gを混合し、密封した1000mlの三角フラスコ中で150℃に加熱した。共重合体が完全に溶解し透明の液体を得た。この液体にアクリロニトリルを30g添加し希釈溶液を得た。希釈溶液10gと平均粒径が3ミクロンのポリアニリン粉末1.0gとを混合して、電極ペーストを得た。用いたポリアニリン粉末は、1M（M=mol/dm<sup>3</sup>）のアニリンおよび5MのNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を溶解したPH=1.0の硫酸酸性水溶液中で、飽和カロメル参照電極に対し1.2~1.5Vで定電位電解することを得た。このようにして得られた硫酸ドーパポリアニリンの電導度を、密度1.6g/cm<sup>3</sup>のペレットに加压成形して測定したところ室温で約2S/cmであった。電極ペーストを平滑なガラス板上でドクターブレードを用い塗布した後、40℃の乾燥アルゴン気流中で1時間乾燥さらに60℃で5時間真空乾燥することで、大きさ40×80mm、厚さ150μmのシート状の固形電極組成物Aを得た。

【0013】（実施例2）アニリンを酸性水溶液中でホウフッ化第二銅を酸化剤として化学重合法により合成した平均粒径が1.5ミクロンのポリアニリン粉末1.0g、 $LiI-Li_2N-B_2O_3$ （モル比1:1:1）粉末1.0gを乳鉢で混合して混合粉末を得た。AN/M Aモル比が20/1で分子量が55,000の共重合体を用いた以外は実施例1と同様にして希釈溶液を得た。混合粉末に希釈溶液を10g混合して電極スラリーを得、実施例1と同様に直径90mmのガラスシャーレに流延したのち、乾燥して可撓性のあるシート状の厚さ約180μmの固形電極組成物Bを得た。

【0014】（比較例1）分子量が450万の直鎖のポ

4

リエチレンオキサイド5g、トリフルオロスルホン酸リチウム2.36gを350mlをアセトニトリルに溶解しアセトニトリルで希釈したポリマー電解質溶液を得た。この溶液200mlに実施例1と同様の方法で得たポリアニリン粉末1.0gを添加し、ホモジナイザーにより均一に分散した、分散液を撪はんしながら、30mlまで濃縮した。濃縮液を直径90mmのガラスシャーレに流延した後、乾燥して厚さ約145μmの固形電極組成物Cを得た。

【0015】（比較例2）アクリロニトリルとアクリル酸メチル共重合体に代えて、分子量が55,000のポリアクリロニトリルを用いた以外は実施例1と同様にして厚さ約150μmの固形電極組成物Dを得た。

【0016】（電池特性評価）図1において実施例1、2、および比較例1、2で得られた固形電極組成物を直径22mmの円板状に打ち抜き、打ち抜いた電極円板1を内径が22mmのステンレス鋼でできたケース2にケース底面と接触するよう配置し正極モジュールを構成した。一方、凹部に厚さ0.3mm、直径17mmの金属リチウム円板3を当接したケース2の開口部をポリプロピレン製の封口リング4とで密閉する封口板5に、150℃に加熱して流動性をもたせた希釈前の固形電解質6を流し込み負極モジュールを構成した。電極円板1に固形電解質6が当接するように正極モジュールの開口部を負極モジュールで塞ぐことで電極特性評価用の電池を組み立てた。なお、比較例の電池の固形電解質6としては、実施例1の固形電解質を用いた。評価はすべて20℃で行なった。

【0017】このようにして組み立てた電池について、1.5~4.0Vの間でサイクリックボルタモグラムの測定した。電圧の掃引速度は10mV/secとした。実施例1および2の電池A、電池B、比較例1、2の電池C、電池Dのサイクリックボルタモグラムの図2に示す。また、各電池の組立後の開路電圧および内部抵抗、4.0Vの定電圧で17時間充電した後500μAの定電流で放電した際の電池電圧が3.5Vにおける分極値を（表1）にまとめて示す。

【0018】

【表1】

試験電池	開路電圧 (V)	内部抵抗 (ohm)	分極値 (mV)
A	3.50	130	55
B	3.48	130	45
C	3.50	130	280*
D	3.50	220	180

(\*: 電流値50 $\mu$ Aでの値)

【0019】内部抵抗は、10mV、10KHzの交流信号を用いて得た開路電圧における交流インピーダンス値である。分極値は、放電電圧が3.5Vになった際、一時放電を中止し開路状態とし、その後電池電圧が一定になるまで放置し、放電中止0.1sec後の電池電圧と放置1時間後の電池電圧との差として得た。なお、比較例の電池Cについては電流値が500 $\mu$ Aでは大きすぎて分極値が測定できないので、10分の1の電流値、50 $\mu$ A、で測定した。

【0020】(表1)に示したように、実施例の電池AおよびBでは分極値が比較例の電池Cに比べて極めて小さい。また、図2から明らかなように、実施例1および2の電池Aおよび電池Bでは、電圧が3.6V付近では、1mAを越える大きな酸化電流(充電電流)が得られ、2.8V付近ではやはり1mAを越える大きな還元電流(放電電流)が得られる。これに対し、比較例1の電池Cでは、3.6V付近で20 $\mu$ A程度の小さい酸化電流しか得られず、また、2.8V付近でも20 $\mu$ Aの還元電流しか得られない。また、比較例2の電池Dでは、3.6V付近および2.8V付近で0.3mAの酸化還元電流しか得られない。

【0021】

【発明の効果】以上の実施例の説明により明らかなように本発明の固形電極組成物によれば、 $\pi$ 電子共役系導電性高分子粉末と、アクリロニトリルとアクリル酸メチルあるいはメタアクリル酸メチルとの共重合体とリチウムとの共重合体とリチウム塩とプロピレンカーボネートおよびエチレンカーボネートの少なくとも一方を主体とす

る固形電解質とを組み合わせることにより分極の小さな固形電極組成物を得ることができる。この電極を、例えば金属リチウムを主体とする負極とリチウムイオン伝導性の固体あるいは固形電解質と組み合わせて用いることにより大電流充放電が期待できる固体状態の高エネルギー密度リチウム二次電池を構成することができる。

【0022】なお、実施例においては、 $\pi$ 電子共役系導電性高分子粉末としてポリアニリン粉末についてのみ示したが、ポリチオフェン粉末、ポリピロール粉末、ポリアセン粉末等、ポリアニリン粉末以外の $\pi$ 電子共役系導電性高分子粉末についても同様の効果が得られることは言うまでもない。

【0023】また、実施例として電池のみを示したが、電池の他に、本発明の固形電極組成物を対極に用いることで発色・退色速度の速いエレクトロクロミック素子、応答速度の速いグルコースセンサー等の生物化学センサーを得ることができるし、また、書き込み・読み出し速度の速い電気化学アナログメモリを構成することもできる。

【図面の簡単な説明】

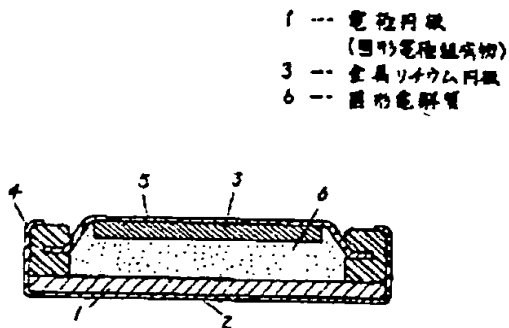
【図1】本発明の一実施例の固形電極組成物の特性を評価するために用いた電池の構成を示す縦断面図

【図2】同電池の電流-電圧特性を示すグラフ

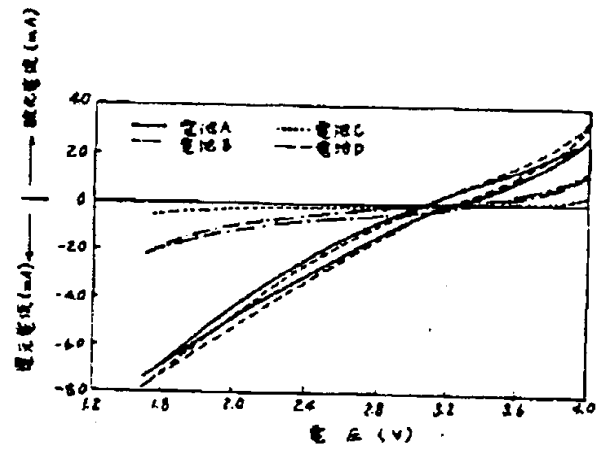
【符号の説明】

- 1 電極円板(固形電解質組成物)
- 3 金属リチウム円板
- 6 固形電解質

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 神原 輝寿  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 竹山 健一  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内